



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 39 771 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 03 C 1/00
C 03 B 5/225

⑳ Aktenzeichen: 199 39 771.6
㉑ Anmeldetag: 21. 8. 1999
㉒ Offenlegungstag: 22. 2. 2001

DE 199 39 771 A 1

㉓ **Anmelder:**
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

㉔ **Erfinder:**
Römer, Hildegard, Dr., 61184 Karben, DE; Köpsel,
Detlef, Dr., 55126 Mainz, DE; Kiefer, Werner, Dr.,
55126 Mainz, DE; Naß, Peter, Dr., 55120 Mainz, DE;
Kolberg, Uwe, Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE; Rodek,
Erich, Dr., 55126 Mainz, DE; Pfeiffer, Thomas, Dr.,
55218 Ingelheim, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

DE	197 39 912 C1
DE	196 17 344 C1
DE	196 16 633 C1
DE	196 03 698 C1
DE	197 25 552 A1
DE	38 01 840 A1
US	47 80 121
US	43 96 720
EP	01 76 897 B1
EP	04 62 028 A1
WO	92 15 531 A1
JP	09-3 01 737 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen**

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen beschrieben, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird und bei dem die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 C und 2800 C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 C erfolgt.

DE 199 39 771 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird.

- 5 Unter Läuterung versteht man in Bezug auf Glasschmelzen die Entfernung von Gasblasen aus der Schmelze. Um höchste Fremdgas- und Blasenfreiheit zu erzielen, bedarf es der gründlichen Durchmischung und Entgasung des geschmolzenen Gemenges.

Das Verhalten von Gasen bzw. von Blasen in einer Glasschmelze sowie deren Entfernung ist beispielsweise in "Glas-technische Fabrikationsfehler", herausgegeben von H. Jebesen-Marwedel und R. Brückner, 3. Auflage, 1980, Springer
10 Verlag, auf den Seiten 195 ff. beschrieben.

Es sind allgemein zwei prinzipielle Läuterverfahren bekannt, die sich im wesentlichen durch die Art und Weise der Läutergaserzeugung unterscheiden.

- Bei den physikalischen Läuterverfahren wird beispielsweise die Viskosität der Glasschmelze durch Temperaturerhöhung erniedrigt. Zur Erniedrigung der Viskosität werden daher während der Läuterung höhere Temperaturen der Glas-
15 schmelze eingestellt als im Einschmelz- und Abstehbereich. Je höher die Läutertemperatur gewählt werden kann, um so effektiver ist die Blasenentfernung aus der Schmelze. Dabei sollte die Viskosität der Schmelze möglichst unter 10^2 dPas liegen. Die maximal zulässige Läutertemperatur wird aber durch die Temperaturbeständigkeit des Wandmaterials des jeweils verwendeten Einschmelzaggregats begrenzt, und liegt bei Verwendung von Pt-Legierungen bei maximal 1600°C und bei Feuerfeststeinen bei maximal 1650°C bis 1700°C .

- 20 Weitere physikalische Läuterverfahren zeichnen sich dadurch aus, daß die Glasschmelze in ihren Strömungen beeinflusst wird, daß mechanische Bewegungen der Schmelze durch Bühlern oder Gaseinblasen verursacht werden, daß durch Einwirkungen von Schall oder Ultraschall die Schmelze mechanisch erschüttert wird oder eine Blasenentfernung mittels Zentrifugieren erfolgt. Des weiteren findet die Anwendung von Vakuum (Vakuumläutern) oder Druck (Hochdruckläutern) Verwendung oder durch Aufräuhung der Oberfläche wird eine verstärkte Blasenkeimbildung initiiert.

- 25 Am häufigsten werden chemische Läuterverfahren angewendet. Ihr Prinzip besteht darin, daß der Schmelze Verbindungen zugesetzt werden, die sich zersetzen und Gase abspalten, oder Verbindungen, die bei höheren Temperaturen flüchtig sind, oder Verbindungen, die in einer Gleichgewichtsreaktion bei höheren Temperaturen Gase abgeben.

Zur ersten Gruppe der Verbindungen gehört beispielsweise Natriumsulfat, das zur Läuterung von Kalk-Natron-Gläsern eingesetzt wird. Die Abgabe von SO_2 und O_2 erfolgt dabei in einem Temperaturbereich von 1300°C bis 1450°C mit
30 einem Maximum bei 1380°C . Dieser Temperaturbereich entspricht in etwa dem Läutereich solcher Gläser.

Zu Verbindungen, die bei hohen Läutertemperaturen aufgrund ihres Dampfdruckes flüchtig sind und dadurch wirken, sind Halogenide zu zählen. So werden beispielsweise eine Reihe von Borosilicatgläsern mit NaCl geläutert.

- Die letzte Gruppe von Stoffen schließlich umfaßt die sog. Redox-Läutermittel wie beispielsweise Arsenoxid und Antimonoxid. Dabei werden als Redox-Läutermittel polyvalente Ionen eingesetzt, die in mindestens zwei Oxidationsstufen
35 auftreten können, welche in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht untereinander stehen, wobei bei hohen Temperaturen ein Gas, meist Sauerstoff, freigesetzt wird.

Das Redox-Gleichgewicht der in der Schmelze gelösten Substanz läßt sich am Beispiel des Arsensoxids durch die Gleichung (I)



darstellen.

Die Gleichgewichtskonstante K zu (I) kann wie in Gleichung (II) formuliert werden:

45
$$K(T) = \frac{a_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{As}_2\text{O}_5}} \quad (\text{II})$$

- In dieser Gleichung bedeuten $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$ und $a_{\text{As}_2\text{O}_5}$ die Aktivitäten des Arsentri- bzw. Arsenpentoxids und p_{O_2} die Fu-
50 gazität des Sauerstoffs.

Die Gleichgewichtskonstante K ist stark temperaturabhängig, und über die Temperatur und die Aktivität der oxidierten Arsenverbindungen läßt sich eine definierte Sauerstoffgazität p_{O_2} einstellen.

Bei der chemischen Läuterung kann man im wesentlichen drei Läutereffekte unterscheiden:

- 55 1) einen primären Läutereffekt, bei dem in die Blasen, die bei der Zersetzung des Gemenges entstehen, beispielsweise CO_2 , N_2 , H_2O , NO , NO_2 -Blasen, die Gase eindiffundieren, die bei Zersetzung der zugegebenen Läutermittel entstehen, z. B. Sauerstoff aus Redox-Läutermitteln;
2) einen sekundären Läutereffekt, bei dem eine Entgasung der Glasschmelze erfolgt, in dem es zur spontanen Bildung von Gasblasen durch die zugegebenen Läutermittel kommt, z. B. O_2 -Blasen aus Redox-Läutermitteln. In diese
60 Läuterblasen könne Fremd gases wie CO_2 , H_2O , N_2 , NO , NO_2 eindiffundieren, selbst wenn ihr Partialdruck unter 10^5 Pa liegt und
3) einen sog. Resorptionseffekt, bei dem sich nach 1) oder 2) entstandene, bei einer Temperaturerniedrigung noch in der Schmelze befindliche aufgeblähte Blasen von zum Beispiel Sauerstoff auflösen, beispielsweise beim Redox-Gleichgewicht (I) durch Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Edukts.

- 65 Für hochschmelzende Gläser, die eine Viskosität von $< 10^2$ dPas erst oberhalb 1700°C aufweisen, sind die bekannten Läutermittel, wie Na_2SO_4 , NaCl, As_2O_5 oder Sb_2O_5 , ineffektiv. Die Freisetzung der Läutergase erfolgt bereits beim Einschmelzen, die Läutergase stehen für den sekundären Läutereffekt nicht mehr zur Verfügung. Es findet nur der primäre

Läutereffekt statt. Übliche Redox-Läutermittel wie As_2O_5 oder Sb_2O_5 zeigen eine effektive Läutersauerstoffabgabe zwischen 1150°C und 1500°C mit einem Maximum bei 1220°C bis 1250°C , wobei die jeweilige Sauerstoffabgabe außer von der Läutertemperatur im wesentlichen von der Glaszusammensetzung und von der Läutermittelzusammensetzung (ein oder mehrere Läutermittel) abhängt. Es müssen, besonders für hochschmelzende Gläser, größere Mengen an Läutermittel als eigentlich notwendig eingesetzt werden, um überhaupt einen Läutereffekt zu erzielen. Die hohen Mengen an Läutermittel sind besonders bei Arsen- und Antimonoxid nachteilig, da sie stark toxisch und teuer sind. Zudem kann eine Zugabe von Läutermitteln die Eigenschaften des Glases unvorteilhaft beeinflussen sowie die Herstellungskosten – da es sich um in der Regel teure Verbindungen handelt – erhöhen. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Zinnfloatbad können Arsen- und Antimonoxid beim Floatprozeß nicht eingesetzt werden. Dadurch, daß hochschmelzende Gläser die für die Läuterung vorteilhafte Viskosität von $< 10^2$ dPas erst oberhalb konventionell zugänglicher Temperaturen erreichen, gestaltet sich deren Läuterung schwierig bzw. ist eine effektive Läuterung überhaupt nicht möglich.

In einer Reihe von Patenten wird versucht, für hochschmelzende Gläser SnO_2 als Läutermittel einzusetzen, dessen Maximum der Läutergasabgabe bei höheren Temperaturen liegt.

So ist beispielsweise aus der DE 196 03 698 C1 die Verwendung von 0,5 bis 2,0 Gew.-% SnO_2 als Läutermittel zur Läuterung von alkalifreiem Aluminoborosilicatglas bekannt, wobei die Läuterung der Glasschmelze bei 1600°C durchgeführt wird.

Die Verwendung von 0,02 bis 1,0 Mol.-% SnO_2 und von 0,02 bis 0,5 Mol.-% CeO_2 als Läutermittel zur Läuterung von chemisch vorspannbaren Aluminosilicatgläsern ist aus der DE 196 16 633 C1 bekannt. Die Läuterung wird bei 1580°C in einem Pt-Tiegel durchgeführt.

Ebenfalls ist aus der DE 197 17 344 C1 die Verwendung von 0,5 bis 2,0 Gew.-% SnO_2 , bevorzugt zusammen mit Nitraten, als Läutermittel zur Läuterung von alkalifreiem Aluminoborosilicatglas bekannt, wobei eine Läutertemperatur von 1620°C in einem Quarztiegel eingestellt wird.

In der DE 197 39 912 C2 wird die Verwendung von 0,2 bis 1 Gew.-% SnO_2 und 0,1 bis 0,5 Gew.-% CeO_2 u. a. als Läutermittel genannt, wobei auf die außergewöhnlich gute Läuterwirkung bei einer Kombination beider Läutermittel hingewiesen wird. Das beanspruchte Aluminoborosilicatglas wird bei einer Temperatur von 1620°C in einem Tiegel aus SiO_2 Keramik geläutert.

Das Maximum des Läutergasabgabe von SnO_2 liegt im oberen Bereich der konventionell erreichbaren Schmelztemperatur. Daher wird in all diesen Beispielen versucht, durch zumeist hohe Dosierung der Läutermittel eine Läuterung hochschmelzender Gläser zu erreichen, was sich oftmals negativ auf die Produkteigenschaften, wie im Fall von SnO_2 auf die Kristallisationsstabilität, oder im Fall von färbenden Oxiden wie CeO_2 auf den Farbort des Produkts auswirkt. Bei hochschmelzenden Gläsern liegt die Einschmelztemperatur im maximal zulässigen Temperaturbereich für die Wannen aus keramischen Feuerfest-Material oder Platin.

Für Aluminosilicatgläser und -glaskeramiken wird der für die Läuterung günstige Viskositätsbereich von $< 10^2$ dPas erst oberhalb von 1700°C erreicht, also in einem Temperaturbereich, der mit konventionellen Schmelztechnologien und Läuterverfahren nicht zugänglich ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen zu finden, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird, das es gestattet das Läuterpotential bekannter Läutermittel voll auszuschöpfen, das die Anwendung neuer Läutermittel ermöglicht, das die Läuterung hochschmelzender Gläser, insbesondere die Läuterung von Gläsern deren Viskosität von $< 10^2$ dPas erst oberhalb 1700°C erreicht wird, verbessert bzw. ermöglicht, das die Reboilneigung verringert, das auf toxische Läutermittel verzichtet oder deren Anwendung wesentlich reduziert und das eine niedrigere Dosierung der Läutermittel (bei gleichbleibender oder sogar verbesserter Läuterung) ermöglicht. Die Läutergasabgabe durch Läutermittel soll in einem Temperaturbereich erfolgen, in dem die Viskosität der Glasschmelze so niedrig ist, daß ein rascher Aufstieg der Blasen zur Oberfläche der Schmelze möglich ist.

Des weiteren soll das Verfahren eine, im Vergleich zum Stand der Technik, wesentliche Verkürzung der Läuterzeit und/oder wesentlich kleinere Läutervolumen ermöglichen.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird, bereitgestellt wird, bei dem die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650°C und 2800°C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500°C und bevorzugt oberhalb 1650°C erfolgt.

Vorteilhafte Verfahrensmodifikationen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Läuterverfahrens bestehen im wesentlichen darin, daß im Gegensatz zum Stand der Technik das Läuterpotential bekannter Läutermittel voll ausgeschöpft wird. Unter Verwendung üblicher Mengen an bekannten Läutermitteln wird eine verbesserte und somit effektivere Läuterung erzielt oder aber bei Verwendung von geringeren als den üblichen Mengen an bekannten Läutermitteln wird durch die höhere Läutertemperatur eine genau so gute Läuterung wie bisher erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es auch, für hochschmelzende Gläser eine sekundäre Läuterung durchzuführen. Dadurch, daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650°C und 2800°C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500°C erfolgt, werden erstmals in diesem Temperaturbereich spontane Läutergasblasen erzeugt. Der Temperaturbereich der Läutergasblasenbildung liegt über dem Temperaturbereich für das Einschmelzen des Glases. In die Läutergasblasen können die in der Glasschmelze nach dem Einschmelzen Verbliebenen Restgase, wie z. B. CO_2 , NO_2 , SO_2 , H_2O , eindiffundieren, auch wenn deren Partialdruck bereits unter 10^5 Pa liegt. Die Verminderung des Partialdruckes der Restgase führt zu einer deutlichen Reduktion der Reboilgefahr der Glasschmelze. Auf bislang übliche toxische Läutermittel wie As_2O_5 und Sb_2O_5 kann gänzlich verzichtet bzw. deren Menge deutlich reduziert werden. Generell können die Läutermittel wesentlich geringer dosiert werden und das bei gleichbleibender oder gar verbesserter Läuterung der Glasschmelze. Außerdem wird eine deutliche Reduzierung der Läuterzeit erreicht und das Läutervolumen kann erheblich reduziert werden.

In einer bevorzugten Verfahrensführung wird die Glasschmelze zur Läuterung auf eine Temperatur zwischen 1700°C und 2400°C aufgeheizt, wobei das Maximum der Läutergaserzeugung durch die Läutermittel oberhalb 1600°C und be-

vorzugt oberhalb 1700°C erfolgt.

Neben der vorteilhaften chemischen Läuterung spielt die aufgrund der hohen Temperaturen verbesserte physikalische Läuterung eine große Rolle. Bei den hohen Temperaturen sinkt die Viskosität der Schmelze, womit die Blasenauftiegs-
geschwindigkeit wesentlich erhöht wird. So ist die Blasenauftiegs-
geschwindigkeit in einer 2400°C heißen Glas-
schmelze etwa 100 mal größer als in einer entsprechenden 1600°C heißen Schmelze. D. h. bei einer 100 mal höheren
Aufstiegsgeschwindigkeit kann die Aufenthaltszeit der Glasschmelze (Läuterzeit) um den Faktor 100 reduziert werden.

Außerdem ist die Diffusion der in der Schmelze gelösten Fremdgase (CO_2 , N_2 . . .) bei hohen Temperaturen höher als
bei konventionellen Temperaturen. Damit läuft die Entgasung schneller ab. Die Gase diffundieren schneller in Läuter-
blasen. Weiterhin treten bei den hohen Temperaturen der Glasschmelze starke Konvektionen auf, die dafür sorgen, daß
jedes Volumenelement der Glasschmelze in regelmäßigen Zeitabständen in den oberflächennahen Bereich der Glas-
schmelze gelangt, wo aufgrund der Auftriebskräfte die Blasen ausgetrieben werden. Die Konvektion bewirkt zudem, daß
jedes Volumenelement der Schmelze durch die heißesten Bereiche des Läuteraggregats transportiert wird und damit die
Läutermittel ihr volles Potential entfalten können.

Die Überlagerung aller Effekte, chemische Läuterung, Aufblähen der Blasen aufgrund der hohen Temperatur, starke
Konvektion und hohe Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen aufgrund der niedrigen Viskosität bewirken eine schnelle
und effektive Läuterung der Glasschmelze.

So beträgt beispielsweise die typische Läuterzeit für eine 50 cm tiefe und 1600°C heiße Glasschmelze in einem 50 l
Schmelzaggregat einen Tag, um Blasen mit einem Radius kleiner als 0,3 mm aufgrund des Auftriebs auszuläutern. Bei
einer Läutertemperatur von 2400°C ergibt sich hingegen eine Läuterzeit von 5 Minuten ohne Berücksichtigung der Kon-
vektion und von 2 Minuten unter Berücksichtigung der Konvektion.

Bevorzugt wird dabei die Viskosität der Glasschmelze auf einen Wert kleiner als 10^3 dPas und besonders bevorzugt
auf einen Wert kleiner als 10^2 dPas eingestellt. Es zeigte sich, daß der leichtere Blasenaufstieg aufgrund der niedrigeren
Viskosität zwar wie erwartet einen positiven Einfluß auf die Läuterung hat, dieser Effekt aber nicht ausreicht um auf den
Einsatz von Läutermitteln zu verzichten. Für Aluminosilicatgläser und -glaskeramiken wird eine Viskosität kleiner als
 10^2 dPas oberhalb 1650°C, oftmals oberhalb 1700°C, erreicht, so daß diese Gläser erstmals einer effektiven, d. h. verbes-
serten und zeitsparenden Läuterung unterzogen werden können.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn das Verfahren so geführt wird, daß die Glasschmelze auf die Tem-
peratur eingestellt wird, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt, d. h. das mit einem
Mindesteinsatz von Läutermittel ein Maximum an Läutergas erzeugt und abgegeben wird, und somit zur Läuterung der
Glasschmelze beiträgt.

Um das erfindungsgemäße Läuterverfahren möglichst vorteilhaft zu führen, ist es zweckmäßig, wenn als Läutermittel
Redox-Verbindungen zugegeben werden, insbesondere Redox-Oxide wie SnO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 ,
 WO_3 , Bi_2O_3 , PrO_2 , Sm_2O_3 , Nb_2O_5 , Eu_2O_3 , TbO_2 und/oder Yb_2O_3 . Prinzipiell eignen sich alle Redox-Verbindungen deren
Maxima der Läutergasabgabe oberhalb 1500°C, insbesondere oberhalb 1600°C liegen.

Interessant für die Redox-Läuterung sind auch einige Seltene-Erden-Oxide, deren Maximum der Läutergasabgabe
ebenfalls über 1600°C liegt.

Dabei konnte gezeigt werden, daß bei bekannten Läutermitteln wie SnO_2 und CeO_2 bei Temperaturen oberhalb von
1500°C das Maximum der Läutergasabgabe erfolgt, und daß überraschenderweise Redox-Oxide wie Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 ,
 V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , PrO_2 , Sm_2O_3 , Nb_2O_5 , Eu_2O_3 , TbO_2 und/oder Yb_2O_3 ebenfalls effektiv als Läutermittel ein-
setzbar sind, wobei deren Maxima der Läutergasabgabe ebenfalls oberhalb 1500°C erfolgt.

In Tabelle 1 sind einige Beispiele solcher Redox-Verbindungen aufgeführt sowie der Temperaturbereich, in dem die
Sauerstoffabgabe erfolgt. Die Temperaturen der Sauerstoffabgabe der Redox-Verbindungen hängen auch von der Glas-
zusammensetzung ab.

Tabelle 1

Redox-Reaktionen und Temperaturbereich maximaler Sauerstoffabgabe

Redox-Reaktion	O_2 -Abgabe
$2 \text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1500–1700°C
$\text{SnO}_2 \rightleftharpoons \text{SnO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1600–1900°C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{FeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1800–2000°C
$\text{MoO}_3 \rightleftharpoons \text{MoO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1800–1900°C
$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1900–2100°C
$2 \text{TiO}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	2000–2200°C
$\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	2200–2400°C
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Bi} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	1700–1800°C

Die in Tabelle 1 aufgezeigten Temperaturbereiche wurden an Aluminosilicatgläsern ermittelt.

Die Erfindung ist nicht auf diese Redox-Verbindungen bzw. auf polyvalente Redox-Verbindungen beschränkt. Es
kommen für die Redox-Läuterung auch Verbindungen in Frage, die bei Temperaturen zwischen 1600°C und 2400°C
Sauerstoff abgeben und in die metallische Form übergehen, wie z. B. ZnO , SnO , Sb_2O_3 , As_2O_3 und Bi_2O_3 .

Welche Redox-Verbindung als Läutermittel eingesetzt wird, hängt von den sonstigen Anforderungen an das Glas ab.
Viele der Redox-Verbindungen färben das Glas ein. Hier wirkt sich positiv aus, daß nach dem beanspruchten Verfahren
bereits geringe Mengen an Läutermittel, zum Teil < 0,2 Gew.-%, die Läuterung deutlich verbessern. Neben der Farbwir-
kung sind die Seltene-Erden-Oxide zum Teil sehr teuer und kommen nur in Ausnahmefällen in Frage.

Durch die Vielzahl der einsatzfähigen Redox-Verbindungen kann mit Hilfe des beanspruchten Verfahrens in vielen

Fällen auf den Einsatz der toxischen antimon- und/oder arsenhaltigen Läutermittel ganz verzichtet werden.

Neben dem Redox-Läutermittel können auch anorganische Salze als Läutermittel für die Hochtemperaturläuterung eingesetzt werden, die oberhalb 1500°C, insbesondere oberhalb 1600°C einen Dampfdruck von größer 10⁵ Pa besitzen. Bevorzugt werden dabei als anorganische Salze Halogenide als Läutermittel dem Gemenge zugegeben.

Wie bereits beschrieben, beruht die Läuterwirkung der Halogenide darin, daß sie in den gasförmigen Zustand übergehen. Chloride, deren Maximum der Läutergasabgabe über 1500°C, insbesondere oberhalb 1600°C liegt, sind z. B. KCl, CaCl₂, BaCl₂, LaCl₃, CeCl₃, YbCl₂, ErCl₃ und PrCl₃. Neben den Chloriden besitzen insbesondere viele Fluoride einen Dampfdruck von > 10⁵ Pa oberhalb 1500°C, wie z. B. LiF, NaF, KF, ZnF₂, MgF₂, BaF₂, CeF₂ oder eine Reihe von Seltene-Erden-Fluoride.

Auch eine Reihe von Bromiden besitzt einen Dampfdruck von > 10⁵ Pa oberhalb von 1500°C und kann prinzipiell als Läutermittel erfindungsgemäß eingesetzt werden. Soweit möglich sollte jedoch deren Einsatz vermieden werden, aus gesundheitlichen Gründen.

Bei der Halogenid-Läuterung ist darauf zu achten, daß jeweils das Halogenid mit dem niedrigsten Dampfdruck sich zuerst bildet und verdampft, unabhängig davon, in welcher Verbindung das Halogenid dem Gemenge zugegeben wurde. Enthält das Glas z. B. Lithiumoxid und wird KCl als Läutermittel zugegeben, dann verdampft LiCl bei etwa 1350°C und nicht das KCl bei über 1500°C. Das Chlor kann auch als HCl aus der Glasschmelze entweichen.

Die oben genannte Halogenid-Läutermittel können ihre Läuterwirkung oberhalb 1500°C nur dann entfalten, wenn das Glas keine Komponenten enthält, die Halogenide mit einer niedrigeren Verdampfungstemperatur bilden können.

Die Läuterwirkung der Halogenide hängt auch davon ab, wie hoch die Löslichkeit der Halogenide im Glas ist.

Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die sich oberhalb 1500°C, insbesondere oberhalb 1600°C, unter Läutergasabgabe zersetzen und die Zersetzungsprodukte einen Gasdruck von größer 10⁵ Pa besitzen. Bevorzugt kommen dabei die anorganischen Salze zum Einsatz, die Oxo-Anionen, insbesondere Sulfate enthalten. So erreicht reines Na₂SO₄ einen Gasdruck von größer 10⁵ Pa bei etwa 1850°C. Bei den Sulfaten findet eine Zersetzung unter Bildung von SO₂ und O₂ statt.

Bevorzugte Sulfate mit Zersetzungstemperaturen über 1500°C sind z. B. K₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄ und La₂(SO₄)₃. Das Verfahren ist nicht auf die aufgeführten Sulfate beschränkt. Eine effektive Läuterwirkung kann auch bei der Sulfat-Läuterung nur erreicht werden, wenn die Löslichkeit der Sulfate in dem zu läuternden Glas ausreichend hoch ist.

Besonders bei Aluminosilicatgläsern ist die Löslichkeit der Sulfate relativ gering, so daß die Sulfate oft nur in Kombination mit anderen Läutermitteln eingesetzt werden können.

Die Läutergasabgabe wird bevorzugt durch ein Läutermittel oder durch die Kombination mehrerer Läutermittel eingestellt.

Bevorzugt werden nichttoxische Läutermittel zugegeben.

In einer weiteren, bevorzugten Verfahrensführung wird die Läuterung durch eingangs erwähnte physikalische Läutermethoden unterstützt.

Die Glasschmelze wird bevorzugt in einem zwangsgeköhlten Tiegel oder in einer zwangsgeköhlten Wanne erhitzt. Besonders bevorzugt wird die Glasschmelze in einem zwangsgeköhlten Skulttiegel mittels Hochfrequenz erhitzt.

Besonders hochschmelzende Gläser, die eine Viskosität von < 10² dPas erst oberhalb 1650°C ausweisen, werden mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens effektiv geläutert.

Die notwendige Läutermittelmenge liegt im Bereich 0,01 bis 3 Gew.-% und ist somit von der Läutertemperatur sowie der Läuterzeit abhängig. Je nach geforderter Läutertemperatur kann man aus Tabelle 1 das optimale Redox-Läutermittel oder eine Kombination von optimalen Redox-Läutermitteln auswählen. Umgekehrt bietet Tabelle 1 einen Anhaltspunkt, um die Läutertemperatur, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt, zu bestimmen. Für jede Glasschmelze kann dann für ein bestimmtes Läutermittel bzw. für mehrere bestimmte Läutermittel die optimale Läutertemperatur leicht experimentell ermittelt werden. Dabei spielt bei der Auswahl der Läutermittel die Viskosität der Schmelze eine wichtige Rolle. Zur effektiven Läuterung sollte die Viskosität kleiner als 10³ dPas und bevorzugt kleiner als 10² dPas sein. Je niedriger die Viskosität um so günstiger ist dies für die Läuterung. Als begrenzender Faktor der Optimierung sind die Energiekosten für die Beheizung des Hochtemperaturläuterteils zu sehen, die mit steigender Läutertemperatur aufgrund der steigenden Energieverluste über die Wandung des Schmelzaggregats ansteigen.

Der Energieverlust bei den hohen Schmelztemperaturen kann dadurch klein gehalten werden, daß der benötigte Läutertiegel auf Grund der hohen Läutergeschwindigkeit klein dimensioniert werden kann.

Bei Gläsern mit leicht flüchtigen Bestandteilen muß darauf geachtet werden, daß mit zunehmender Läutertemperatur die Verdampfung dieser leicht flüchtigen Komponenten zunimmt.

Die folgenden Abbildungen und Beispiele verdeutlichen die Erfindung.

Es zeigen:

Fig. 1: die Blasenzahl pro 100 cm³ Aluminosilicatglas, sowie die Blasengröße gegen die Läutertemperatur

Fig. 2: die Blasenzahl pro 100 cm³ Aluminosilicatglas, sowie die Blasengröße gegen die Läutertemperatur, wobei das Aluminosilicatglas erfindungsgemäß geläutert wurde.

Für ein Aluminosilicatglas der Zusammensetzung (in Gew.-%):

Li₂O: 3,75; Na₂O: 0,50; MgO: 0,50; Al₂O₃: 22,0; SiO₂: 65,0; TiO₂: 2,5; V₂O₅: 0,3; ZnO: 1,75; ZrO₂: 1,7; BaO: 2,0 wurde eine optimale Läutertemperatur von 2300°C gefunden (Fig. 1.). Durch die Zugabe von nur 0,09 Gew.-% SnO₂ konnte die optimale Läutertemperatur auf 2000°C abgesenkt werden (Fig. 2).

Bei Borosilicatgläsern (Schott Glas 8412) wurden sehr gute Blasenqualitäten bei Läutertemperaturen im Bereich um 1900°C in Verbindung mit geringen Mengen an Eisenoxid und Sulfat als Läutermittel erhalten. Die erreichte Blasenqualität ist besser (ca. Faktor 4) als im Referenzversuch mit Arsenoxid als Läutermittel und klassischen Läutertemperaturen von 1600°C.

In Kalk-Natron-Glas (Fernsehschirmglas) konnten sehr gute Ergebnisse bezüglich der Blasenzahl mit CeO₂, ZnO, TiO₂ und Temperaturen um 1800°C bis 2000°C erreicht werden. Die hier erreichte Blasenqualität ist deutlich besser als

eine Antimonoxidläuterung bei konventionellen Temperaturen.

Die notwendigen Läuterzeiten liegen bei allen drei Beispielen für das Hochtemperaturverfahren im Bereich von 30 Minuten. Dies sind deutlich kürzere Läuterzeiten als bei der Verwendung der toxischen Läutermittel Arsen- oder Antimonoxid und konventionellen Läutertemperaturen von etwa 1600°C. Hier wurde in Tiegelversuchen ermittelt, daß zur Erreichung vergleichbarer Blasen Zahlen wie bei der Hochtemperaturläuterung beim konventionellen Schmelzen mit Arsen- oder Antimonoxid. Läuterzeiten von mindestens 3 Stunden notwendig sind. Die kürzeren Läuterzeiten der Hochtemperaturversuche sind auf die höheren Läutertemperaturen zurückzuführen. Je höher die Temperatur der Redoxreaktion, um so schneller ist die Blasenbildung und das Blasenwachstum aufgrund der mit zunehmender Temperaturen steigenden Diffusionskoeffizienten und um so schneller ist der Blasenanstieg aufgrund der niedrigeren Viskosität der Schmelze.

Läutermittel wie CeO_2 oder SnO_2 zeigen in Tiegelversuchen bei höheren Temperaturen eine wesentlich effektivere läuternde Wirkung als bei konventionell zugänglichen Temperaturen. Bei Cer- und Zinnoxid ist dies dadurch zu erklären, daß diese Oxide zwar im Bereich um 1500°C bis 1600°C bereits erste Sauerstoffabgaben aufweisen, eine signifikante Verschiebung des Gleichgewichts in die reduzierte Form tritt allerdings, wie sich in vorliegender Erfindung herausstellte, erst oberhalb konventionell erreichbarer Temperaturen auf. Bei Sulfat ergaben Versuche, daß die Zersetzung mit zunehmender Läutertemperatur bis 2400°C stetig ansteigt, was sich in einer Abnahme des Restsulfatgehaltes äußert. Die läuternde Wirkung des Sulfat wird um so besser, je höher die Läutertemperatur ist. Außerdem ist die Reboil-Anfälligkeit eines bei hohen Temperaturen sulfatgeläuterten Glases signifikant reduziert, da der Restsulfatgehalt kleiner ist.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren erforderlichen hohen Temperaturen können beispielsweise durch die induktive Einkopplung eines elektromagnetischen Feldes mit Frequenzen, vorzugsweise im Bereich von 10 kHz bis 5 MHz (Hochfrequenzschmelzen) erreicht wurden. Das elektromagnetische Feld erzeugt in der, in der Regel vorerhitzten, elektrisch leitfähigen Glasschmelze Wechselströme, die aufgrund der Joule'schen Wärme zu einem direkten Aufheizen der Schmelzen auf die genannten Temperaturen führt. Vorzugsweise besitzen die so erhitzten Glasschmelzen eine elektrische Leitfähigkeit von $> 0,01 \text{ Q}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei etwa 1600°C. Da bei diesem Verfahren der Energieantrag direkt in die Schmelze erfolgt, ist es möglich den Wandbereich des Schmelzaggregates zu kühlen. Dies kann durch freie Abstrahlung, Luftkühlung oder Wasserkühlung erfolgen. Bewährt als langzeitstabiles Läuteraggregat haben sich sogenannte Skultiegel aus wassergekühlten Kupferrohren wie sie z. B. für die Kristallzüchtung in der DE 33 16 546 C1 beschrieben werden. Die metallischen Wände sind dabei durch Schlitzung so konzeptioniert, daß sie für Hochfrequenzstrahlung transparent sind. Durch die Wasserkühlung im Wandbereich der Schmelze bildet sich eine Schicht aus arteigenem Material in der die Schmelze eingebettet ist. Damit sind Schmelztemperaturen bis 3000°C erreichbar. Die Begrenzung ist im wesentlichen nur durch die maximal verfügbare Leistung des Hochfrequenzgenerators sowie die maximal über das Kühlwasser abführbare Leistung gegeben. Das solche Aggregate zur Läuterung von Glas eingesetzt werden können, wird in den Schriften EP 0 176 897 B1, US 4, 780, 121, EP 0 462 028 A1 und WO 92/15531 A1 beschrieben. Dabei werden konventionell erreichbare Läutertemperaturen bis 1600°C beschrieben während in der EP 0 462 028 A1 auch auf die Vorteile hoher Schmelztemperaturen über 2000°C und der damit verbesserten physikalischen Läuterung hingewiesen wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650°C und 2800°C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500°C erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1700°C und 2400°C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1600°C erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Glasschmelze auf einen Wert kleiner 103 dPas eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Glasschmelze auf einen Wert kleiner als 10^2 dPas eingestellt wird.
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasschmelze auf die Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt.
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Läutermittel Redox-Verbindungen, insbesondere Redox-Oxide wie SnO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_5 , PrO_2 , Sm_2O_3 , Nb_2O_5 , Eu_2O_3 , TbO_2 und/oder Yb_2O_3 zugegeben werden.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Läutermittel Metalloxide zugegeben werden, die beim Läutervorgang Sauerstoff abgeben und in den metallischen Zustand übergehen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Läutermittel Metalloxide wie ZnO , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 und/oder SnO zugegeben werden.
9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die oberhalb 1500°C, insbesondere oberhalb 1600°C einen Dampfdruck von größer 10^5 Pa besitzen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganischen Salze Halogenide zugegeben werden, insbesondere Chloride wie KCl , CaCl_2 , BaCl_2 , LaCl_3 , CeCl_3 , YbCl_2 , ErCl_3 , PrCl_3 oder Fluoride wie LiF , NaF , KF , ZnF_2 , MgF_2 , BaF_2 , CeF_2 oder Seltene-Erden-Fluoride.
11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die sich oberhalb 1500°C, insbesondere oberhalb 1600°C unter Läutergasabgabe zersetzen und die Zersetzungsprodukte einen Gasdruck von größer 10^5 Pa besitzen.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganischen Salze Verbindungen, die Oxo-Anionen enthalten, zugegeben werden, insbesondere Sulfate wie K_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 ,

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

13. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Läutergasabgabe durch ein oder mehrere Läutermittel eingestellt wird.

14. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß nichttoxische Läutermittel zugegeben werden.

15. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Läuterung durch physikalische Läutermethoden unterstützt wird.

16. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasschmelze in einem zwangsgekühlten Tiegel oder einer zwangsgekühlten Wanne erhitzt wird.

17. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasschmelze in einem zwangsgekühlten Skultiegel mittels Hochfrequenz erhitzt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

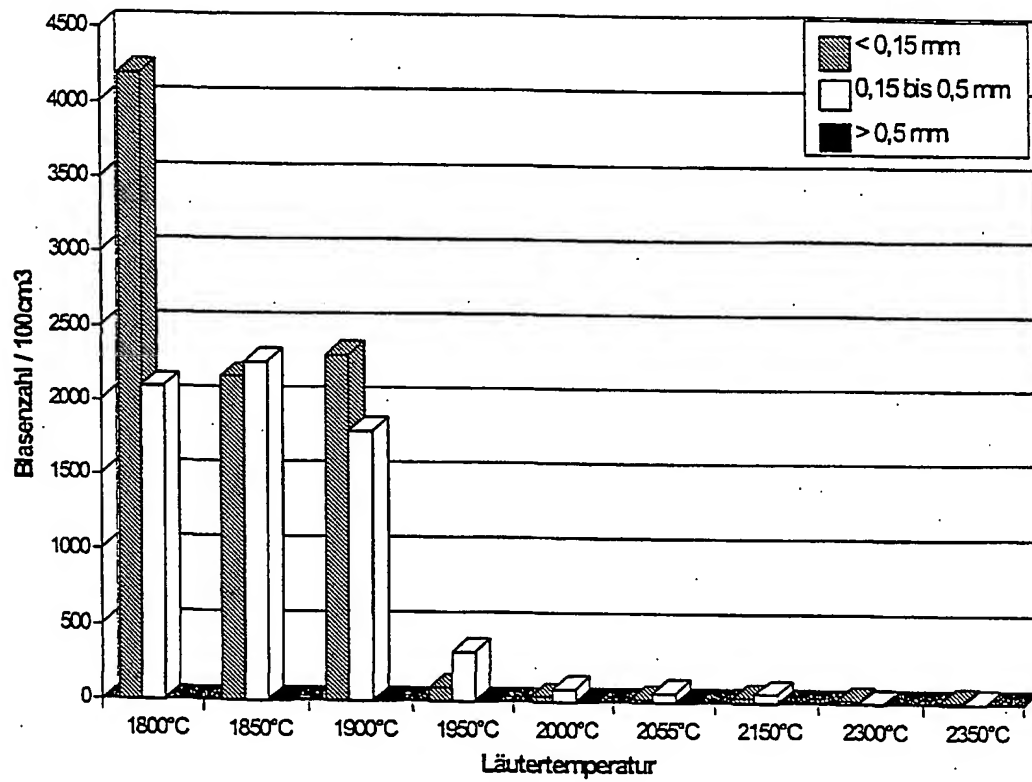
45

50

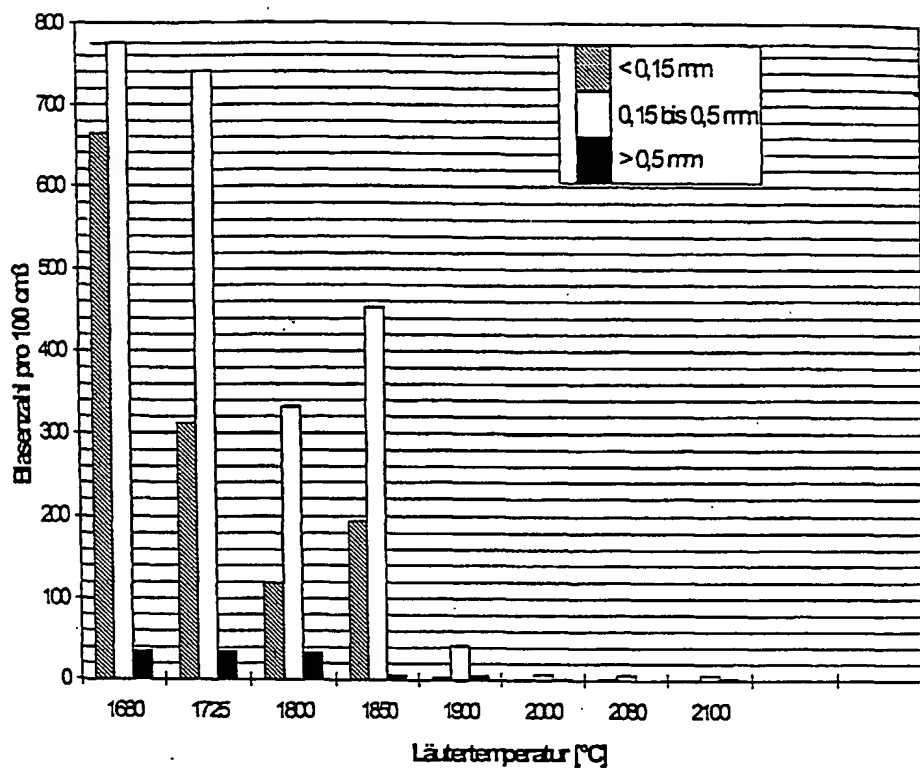
55

60

65



Figur 1



Figur 2



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 39 779 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 39 779.1
㉔ Anmeldetag: 21. 8. 1999
㉕ Offenlegungstag: 22. 2. 2001

㉖ Int. Cl.⁷:
C 03 B 5/02
C 03 B 5/027
C 03 B 5/42
C 03 B 5/225
C 03 B 7/088
C 03 B 7/092
C 03 B 5/185
C 03 B 7/07
C 03 B 7/098

DE 199 39 779 A 1

㉗ Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

㉘ Vertreter:
Dr. Weitzel & Partner, 89522 Heidenheim

㉙ Erfinder:
Schmidbauer, Wolfgang, Dr., 55126 Mainz, DE;
Römer, Hildegard, Dr., 61184 Karben, DE; Räke,
Guido, 55411 Bingen, DE; Kiefer, Werner, Dr., 55126
Mainz, DE; Kohl, Michael, 55218 Ingelheim, DE;
Lentes, Frank-Thomas, Dr., 55411 Bingen, DE

㉚ Entgegenhaltungen:
DE 33 16 546 C1
US 47 80 121 A
EP 00 79 266 A1
WO 92 15 531 A1

Patent Abstracts of Japan, C-125, Sept. 14, 1982,
Vol. 6/No. 180, Abstract zu JP 57-95 834 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Vorrichtung zum kontinuierlichen Erschmelzen und Läutern von anorganischen Verbindungen, insbesondere von Gläsern und Glaskeramiken

㉜ Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Erschmelzen und Läutern von anorganischen Verbindungen, insbesondere von Glasscherben oder Gemenge;
mit einem Einschmelzgefäß;
mit einem Läutergefäß;
dem Läutergefäß ist eine Induktionsspule zugeordnet, die dem Einkoppeln von Hochfrequenzenergie in den Gefäßinhalt dient, und die die Wandung des Läutergefäßes umgibt;
mit einer Verbindungsleitung, die dem Überführen von Schmelze vom Schmelzgefäß in das Läutergefäß dient.
Gemäß der Erfindung tritt die Verbindungsleitung im Bodenbereich des Schmelzgefäßes aus diesem aus, und im Bodenbereich des Läutergefäßes in dieses ein.

DE 199 39 779 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Erschmelzen und Läutern von anorganischen Verbindungen, insbesondere von Gläsern oder Glaskeramiken. Es kommen aber auch andere Substanzen in Betracht.

Es sind zahlreiche Vorrichtungen bekanntgeworden, mit denen die genannten Materialien erschmolzen oder geläutert werden können. Siehe z. B. DE 33 16 546 C1. Dabei handelt es sich um einen sogenannten Skultiegel mit einer gekühlten Tiegelwandung, ferner mit einer Induktionsspule, die den Tiegel umgibt und über die Hochfrequenzenergie in den Tiegelinhalt einkoppelbar ist. Damit läßt sich der Tiegelinhalt auf außerordentlich hohe Temperaturen bringen, die bis zu 3000°C reichen.

Der Vorteil der Hochfrequenzbeheizung liegt darin, daß die Tiegelwand deutlich kälter sein kann, als die Glasschmelze. Die Kühlung der Tiegelwandung kann über Wärmeabstrahlung oder über aktive Luft- oder Wasserkühlung erfolgen. Beim Skultiegel bildet sich im Wandbereich eine kalte Kruste aus arteigenem Material. Diese Kruste hat aufgrund der geringeren Temperatur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit. Deshalb absorbiert sie keine Hochfrequenzenergie und bildet einen stabilen arteigenen Tiegel. Damit ist es möglich, nahezu beliebig hohe Schmelztemperaturen zu erreichen; es muß lediglich durch ausreichende Kühlung dafür gesorgt werden, daß die arteigene Wandung erhalten bleibt. Siehe beispielsweise EP 0 079 266.

Dem Schmelzprozess muß sich in der Regel ein Läuterprozess anschließen. Dabei hat das Läutern die Aufgabe, das erschmolzene Glas von physikalisch und chemisch gebundenen Gasen zu befreien. Der Läutervorgang wird durch besondere Läutermittel, wie beispielsweise NaCl unterstützt. Die Läutermittel tragen dazu bei, daß sich ausreichend große Gasblasen bilden, in die die Restgase aus der Schmelze eindiffundieren können.

In letzter Zeit hat sich in zunehmendem Maße die Forderung gestellt, den Vorgang des Erschmelzens einerseits sowie den Vorgang des Läuterns kontinuierlich zu betreiben. WO 92 15531 beschreibt eine Vorrichtung, bei welcher das Einschmelzen und das Läutern in ein und demselben Tiegel stattfinden. Die beiden Prozesse sind nicht unabhängig voneinander steuerbar, was der Glasqualität abträglich ist.

Die Vorrichtung läßt sich lediglich zur Herstellung von Gläsern mit geringeren Anforderungen an die Qualität verwenden. Außerdem ist die Läuterung bei dieser Vorrichtung wenig effektiv, weil ständig kaltes Ausgangsmaterial im Oberflächenbereich der Schmelze nachgeführt wird und die Oberfläche immer der kälteste Teil im Tiegel ist.

US 4 780 121 beschreibt eine Vorrichtung, bei der ein erstes Gefäß vorgesehen ist, in welchem das Gemenge erschmolzen wird, und ein zweites Gefäß, in welchem das Läutern der geschmolzenen Glasmasse durchgeführt wird. Die im Schmelztiegel erzeugte Glasschmelze wird von oben her dem Läutergefäß zugeführt. Dabei ist das keramische Läutergefäß von einer Induktionsspule umgeben, mittels welcher Hochfrequenzenergie in das Läutergefäß einkoppelbar ist. Wegen des keramischen Läutertiegels ist die Erzeugung hoher Temperaturen im Läutergefäß begrenzt. Das Läuterergebnis bei dieser Vorrichtung ist unbefriedigend. Auch nach dem Läutern verbleibt noch Gas in der Glasschmelze, und zwar in einem Maße, das die Qualität des Endproduktes in unannehmbare Weise beeinträchtigt.

Ein weiterer Nachteil dieser Vorrichtung besteht in folgendem: um die Vorrichtung kontinuierlich betreiben zu können, muß der Durchsatz durch das Schmelzgefäß genauso groß sein, wie der Durchsatz durch das Läutergefäß. Der Ablauf der Prozesse in den beiden Gefäßen unterliegt

aber unterschiedlichen Parametern. So muß die Temperatur im Läutergefäß dem Läutervorgang anpassbar sein. Sie ist somit nicht frei wählbar. Das mit dieser Vorrichtung durchführbare Verfahren hat den Nachteil, daß eine Regelung des Glasflusses nicht möglich ist. Nur durch Verändern der Ablauföffnung im Einschmelzaggreat kann auf den Glasstand Einfluß genommen werden. Eine Regelung oder auch nur Steuerung des Glasflusses aus dem HF-Bereich in ein Konditionierungsbecken unabhängig von der Läutertemperatur ist nicht möglich. Die Ausflußgeschwindigkeit ist von der Temperatur im HF-Tiegelbereich abhängig. Ändert sich die Temperatur im HF-Bereich, so erhöht sich der Abfluß aufgrund der niedrigen Viskosität der Schmelze. Damit sind drastische Einschränkungen bezüglich der Möglichkeit der Temperaturvariation vorgegeben. Höhere Temperaturen im Läuterbereich können höchstens in Kombination mit einer Durchsatzsteigerung eingestellt werden. Damit wird der Vorteil der besseren Läuterung durch Temperaturerhöhung aufgrund der geringeren Aufenthaltsdauer zerstört. Weiterhin ist bei einem freien Glasfall in einen HF-Läuterteil nachteilig, daß dabei Blasen eingeschlagen werden können. Solche eingeschlagenen Luftblasen enthalten hohe Stickstoffanteile und sind somit nur sehr schwer auszuläutern. Dieses Problem gilt noch verstärkt beim Übergang vom HF-Bereich in den Homogenisierungsbereich. Hierbei eingeschlagene Blasen können die Schmelze nicht mehr verlassen, da keine Läuterung mehr stattfindet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung anzugeben, bei welcher das Schmelzen einerseits und das Läutern andererseits jeweils in einem eigenen Gefäß durchgeführt werden, welche ferner im kontinuierlichen Betrieb gefahren werden kann, und bei welcher insbesondere das Läutern zu einem einwandfreien Ergebnis führt, d. h. zu einer weitgehenden Entgasung.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale von Anspruch 1 gelöst.

Die Erfinder haben folgendes erkannt:

Wie oben ausgeführt, ist bei der Vorrichtung gemäß US 4 780 121 das Läutergefäß dem Schmelzgefäß nachgeschaltet, und dabei unter diesem angeordnet. Die flüssige Schmelze strömt somit dem Läutergefäß im freien Fall zu. Die zuströmende Schmelze ist verhältnismäßig kalt. Die Oberfläche des Inhaltes des Läutergefäßes wird somit ständig von nachströmender, kalter Schmelze gebildet. Der größte Teil der kalten und damit schweren Glasschmelze fließt in die Mitte des Läutertiegels rasch zu dessen Ausfluß. Die Entgasung hingegen findet im Bodenbereich des Läutergefäßes statt, weil dort die Aufheizung durch die Induktionsspule in stärkerem Maße wirksam werden kann, als im Bereich der Oberfläche. Die Gasblasen bilden sich somit im Bodenbereich. Sie steigen zwar nach oben. Aufgrund der verhältnismäßig hohen Viskosität der kalten Schichten im Spiegelbereich werden die Gasblasen dort jedoch am Aufsteigen und am Verlassen der Schmelze gehindert. Dies bedeutet, daß Gas in unerwünschtem Maße in der im Läutergefäß enthaltenen Schmelze verbleibt.

Durch die Erfindung werden diese Nachteile vermieden. Die relativ kalte Schmelze tritt im unteren Bereich des Schmelzgefäßes aus, wird am Boden des Läutergefäßes in dieses eingeleitet und dort durch die HF-Energie erhitzt. Dabei bilden sich Blasen aus den in der Schmelze enthaltenen Gasen. Die Blasen steigen nach oben. Da die oberen Schichten der Schmelze relativ heiß und damit von geringer Viskosität sind, können die Gasblasen die Schmelze problemlos verlassen.

Durch die Anwendung der Erfindung ist es möglich, den Inhalt eines hochfrequenzbeheizten Skultiegels ohne keramischen Innentiegel auf Temperaturen in der Größenord-

nung von 2400 bis 2600° zu bringen, ja sogar auf 3000°C. Dies ist ganz besonders wichtig beim Läutern. Dabei wird das Glas von physikalisch und chemisch gebundenen Gasen befreit. Der Läutervorgang wird beim konventionellen Glasschmelzen durch Läutermittel wie Na_2SO_4 , As_2O_3 , Sb_2O_3 oder NaCl unterstützt. Diese Läutermittel zersetzen sich oder verdampfen bei Läutertemperatur und bilden Blasen, in die die Restgase aus der Schmelze eindiffundieren können. Die Läuterblasen müssen ausreichend groß sein, um in wirtschaftlich vertretbaren Zeitspannen in der Glasschmelze zur Oberfläche aufzusteigen und dort aufzuplatzen. Bei den genannten, hohen Temperaturen, die durch die Erfindung erreicht werden, ist die Aufstiegsgeschwindigkeit eine sehr hohe. So erhöht sich z. B. die Aufstiegsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung von 1600°C auf 2400°C um den Faktor 100. Eine Blase mit einem Durchmesser von 0,1 mm steigt somit bei einer Temperatur von 2400°C ebenso schnell auf wie eine Blase mit einem Durchmesser von 1 mm bei einer Temperatur von 1600°C.

Durch die Erhöhung der Läutertemperatur wird bei den meisten Gasen die physikalische und chemische Löslichkeit erniedrigt und somit die Hochtemperatur-Läuterung zusätzlich unterstützt.

Alternativ zur Steigerung der Aufstiegsgeschwindigkeit von Blasen und damit zur Absenkung der Läuterzeit kann auf den Zusatz von Läutermitteln in mehr oder minder starkem Maße verzichtet werden. Voraussetzung ist aber, daß das aufsteigende Gas an die Oberfläche gelangen kann und daß die an der Oberfläche befindlichen Blasen aufplatzen und daß sich kein Schaum bildet.

Das erfindungsgemäße Prinzip hat aber einen weiteren Vorteil: dadurch, daß die Schmelze von unten her in das Läutergefäß strömt, im Bodenbereich, ist die Mantelfläche des Läutergefäßes weitgehend frei von Anschlüssen. Damit läßt sich die Induktionsspule ungehindert und ohne jegliche räumliche Rücksichten derart anordnen, daß sie die Mantelfläche des Läutergefäßes nach Belieben umgibt, so wie dies unter dem Gesichtspunkt des optimalen Einkoppelns von Hochfrequenzenergie wünschenswert ist.

Die Erfindung ist anhand der Zeichnung näher erläutert.

Man erkennt ein Einschmelzgefäß 1. Dieses ist als gemauerte Wanne aus keramischem Material ausgebildet. Eine Verbindungsleitung 2 dient dazu, die im Einschmelzgefäß 1 erzeugte Glasschmelze einem Läutergefäß 3 zuzuführen. Dem Läutergefäß 3 ist eine Induktionsspule 5 zugeordnet. Die Induktionsspule 5 umgibt das Läutergefäß 3 in der Weise, daß die Windungen der Spule 5 die vertikale Achse des Läutergefäßes 3 im wesentlichen konzentrisch umgeben.

An das Läutergefäß 3 ist eine horizontale Rinne 4 angeschlossen. Sie dient dem Abkühlen der Schmelze. Die Abkühlung erfolgt hier von hohen Temperaturen, beispielsweise aus dem Bereich von 2400 bis 3000°C auf eine Temperatur von 1600°C. Die Abkühlrinne kann entweder aus einer Steinrinne oder Keramikrinne bestehen, die luft- oder wassergekühlt ist, oder aus einer hochfrequenzbeheizten Skullrinne. In der Abkühlrinne kann eine Nachläuterung und die Resorption der Restblasen erfolgen.

Am Ende der Rinne befindet sich zur Homogenisierung der Schmelze ein Rührtiegel 6 mit einem Rührer 6.1. Die Schmelze wird über einen Speiser 6.2 dem Rührtiegel 6 entnommen, um dem Formgebungsprozess zugeführt zu werden. Der Rinne 4 ist ein Glasstandsmesser 7 zugeordnet, mit welchem die geodätische Höhe des Spiegels der Glasschmelze in der Rinne 4 erfaßt werden kann.

Das Einschmelzen im Einschmelzgefäß 1 kann sowohl elektrisch als auch mit Brennern oder durch Kombination der beiden Mittel erfolgen. Im Bereich des Schmelzgefäßes

erfolgt die sogenannte Rauhschmelze.

Die Verbindungsleitung 2 besteht entweder aus einem widerstandsbeheizten Platinrohr oder aus Feuerfestmaterial. Besteht die Verbindungsleitung 2 aus Feuerfestmaterial, so wird die Glasschmelze durch Einsatz von Elektroden direkt beheizt. Alternativ kann die Beheizung auch von außen erfolgen.

Wie man sieht, ist die Verbindungsleitung 2 im unteren Bereich an das Einschmelzgefäß 1 angeschlossen. Sie tritt durch den Boden 3.1 des Läutergefäßes 3 in dieses ein. Dabei wird die Glasdichtheit an der Verbindungsstelle durch eine ringförmig angeordnete Wasser- oder Luftkühlung erreicht. Diese Dichtung, die in der Regel aus Platin besteht, dient auch gleichzeitig als Hochfrequenz-Abschirmung. Sie ist nämlich elektrisch auf Erdpotential gelegt. Dadurch wird verhindert, daß Hochfrequenz-Streustrahlung durch die Verbindungsleitung 2 und durch die Elektroden aus dem Hochfrequenzbereich herausgeführt werden kann, und daß dort die Regelung und Steuerung anderer elektrischer Komponenten gestört wird. Bei Bedarf können Glasdichtung und elektrische Erdung auch voneinander getrennt aufgebaut werden.

Das Läutergefäß 3 selbst ist modular und damit sehr flexibel aufgebaut. Es besteht aus mehreren Segmenten mit mäandrierend geführten, wassergekühlten Kupfer- oder Edelstahlrohren. Die Segmente sind im Bodenbereich elektrisch kurzgeschlossen, um bei sehr hohen Schmelztemperaturen eine Lichtbogenbildung zwischen den Segmenten zu verhindern. Dies kann beispielsweise dann auftreten, wenn die Isolationskruste des arteigenen Materials sehr dünn wird. Ein Kurzschluß wäre auch im oberen Bereich des Läutergefäßes 3 denkbar. Nachteilig ist dabei die Verdrängung des Hochfrequenzfeldes in den unteren Läutergefäßbereich, weil dies zu einer Abkühlung der Schmelzoberfläche führen kann.

Bei Läutertemperaturen bis 1650°C kann die Läuterwanne auch aus einem keramischen Material bestehen. In das keramische Material darf aber die Hochfrequenz nicht einkoppeln, da sonst die Wanne von der Hochfrequenz aufgeschmolzen wird. Keramische Wannen haben den Nachteil, daß sich durch Wärmeabstrahlung die Luft zwischen der Wanne und den Hochfrequenzspulen so weit erhitzen kann, daß es zu einem Überschlag kommt. Für Läutertemperaturen über 1650°C ist der Skull-Tiegel meist vorteilhafter, da hierbei die Tiegelwand intensiv durch wasser- oder luftgekühlte Metallrohre gekühlt werden kann. Mit dem Skull-Tiegel lassen sich nahezu beliebig hohe Läutertemperaturen erreichen, da die maximale Läutertemperatur nicht durch die Tiegelkorrosion begrenzt wird.

Das Schmelzvolumen des Läutergefäßes 3 wird derart gewählt, daß die Verweildauer für das geforderte Läuterergebnis gerade ausreichend ist. Aus energetischer Sicht ist jede Überdimensionierung zu vermeiden. Die Kühlung der damit verbundenen, größeren Wandverluste muß nämlich durch zusätzliche Hochfrequenzleistung kompensiert werden. Für Aluminosilikatgläser hat sich z. B. gezeigt, daß zur Läuterung eine Verweildauer von 30–60 min bei Läuterungstemperaturen von zum Beispiel 2200°C ausreichend ist.

Das Einschmelzgefäß ist, wie oben ausgeführt, aus Feuerfestmaterial gemauert. Stattdessen könnte es auch als Skultiegel ausgeführt sein. Es hat dann denselben Aufbau, wie das hier beschriebene Läutergefäß mit einer Induktionsspule zum Einkoppeln von Hochfrequenzenergie in den Gefäßinhalt.

Durch den Aufbau nach dem Prinzip kommunizierender Röhren ist die Glasstandsregelung sehr einfach. Die Messung des Glasstands erfolgt im konventionellen Schmelzbereich der Rinne (kurz vor dem Rührer). Da alle Komponenten miteinander verbunden sind, ist damit der Glasstand im

gesamten Schmelzaggreat bekannt. Die Meßgröße vom Wannende kann zur Steuerung des gesamten Glasstands – von der Einschmelzwanne, über das HF-Läuterteil bis zur Rinne verwendet werden.

Diese einfache Steuerung des Glasstandes ist möglich, da es hier gelungen ist, den HF-Läuterteil in das System der Wanne als kommunizierendes Bauteil zu integrieren. Der Durchsatz kann vollkommen unabhängig von der HF-Läutertemperatur und der Viskosität im Läuteraggreat geregelt werden.

Am Ende der Rinne befindet sich zur Homogenisierung der Schmelze ein Rührtiegel (6). Über einen Speiser (7) wird das Glas aus der Wanne entnommen und dem Formgebungsprozeß zugeführt.

Zum Schutz vor Abstrahlung der von der Hochfrequenzeinrichtung erzeugten elektromagnetischen Felder können das Schmelzgefäß (1) und/oder das Läutergefäß (3) innerhalb eines leitfähigen Käfigs angeordnet werden.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum kontinuierlichen Erschmelzen und Läutern von anorganischen Verbindungen, insbesondere von Gläsern oder Glaskeramiken;
 - 1.1 mit einem Einschmelzgefäß (1);
 - 1.2 mit einem Läutergefäß (3);
 - 1.3 dem Läutergefäß (3) ist eine Induktionsspule (5) zugeordnet, die dem Einkoppeln von Hochfrequenzenergie in den Gefäßinhalt dient, und die die Wandung des Läutergefäßes (3) umgibt;
 - 1.4 mit einer Verbindungsleitung (2), die dem Überführen von Schmelze vom Einschmelzgefäß (1) in das Läutergefäß dient;
 - 1.5 die Verbindungsleitung (2) tritt im Bodenbereich des Einschmelzgefäßes (1) aus diesem aus, und im Bodenbereich des Läutergefäßes in dieses ein.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungsleitung (2) aus dem Bodenbereich 1.1 des Einschmelzgefäßes (1) seitlich austritt, und durch den Boden 3.1 des Läutergefäßes (3) in dieses eintritt.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Läutergefäß (3) eine Abkühlrinne (4) nachgeschaltet ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Abkühlrinne (4) ein Rührtiegel (6) nachgeschaltet ist.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das gesamte Schmelzaggreat (1) in modularer Bauweise erstellt ist.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzgefäß (1) und/oder das Läutergefäß (3) innerhalb eines leitfähigen Abschirmkäfigs angeordnet sind.
7. Verfahren zum Betreiben in einer Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze kontinuierlich aus dem Einschmelzgefäß (1) von unten her dem Läutergefäß (3) zugeführt wird, und im oberen Bereich über eine Abkühlrinne (4) in ein Abstehteil (6) fließt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzenspiegel im Einschmelzgefäß (1) im Läutergefäß (3) in der Abkühlrinne (4) sowie im Abstehteil (6) nach Art kommunizierender Röhren sich auf ein und demselben Niveau befindet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Einschmelzgefäß (1)

aus keramischem Steinmaterial aus Platin oder aus einer Platinlegierung erstellt ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Einschmelzgefäß (1) aus einem sogenannten Skulttiegel besteht, und daß die Glasschmelze im Einschmelzgefäß (1) mittels Hochfrequenz beheizt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungsleitung (2) zwischen dem Einschmelzgefäß (1) und dem Läutergefäß (3) aus einem beheizbaren Platinrohr oder aus einer beheizbaren Steinrinne hergestellt ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Läutergefäß (3) aus einem Keramiktiegel besteht, und daß die Schmelze im Läutergefäß (3) mittels Hochfrequenz beheizt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze im Läutergefäß (3) auf Temperaturen von 1300°C bis 1700°C (vorzugsweise von 1400°C bis 1650°C) aufgeheizt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Läutergefäß (3) aus einem Skulttiegel besteht, und daß die Schmelze im Läutergefäß (3) mittels Hochfrequenz beheizt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Skulttiegel im Bodenbereich elektrisch kurzgeschlossen wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze im Läutergefäß auf Temperaturen von 1400°C bis 3000°C, vorzugsweise von 1650°C bis 2500°C aufgeheizt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze in der Abkühlrinne (4) von der Läutertemperatur im Läutergefäß (3) auf 1500°C bis 1550°C – bei einem Platin-Abstehteil (6) – bzw. auf 1500°C bis 1650°C – bei einem Abstehteil (6) aus keramischem Material – abgekühlt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zu läuternden Gläser eine elektrische Leitfähigkeit von über $0,01 \Omega^{-1} \times 10 \text{ cm}^{-1}$ bei 1600°C besitzen.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die zu läuternden Gläser frei von toxischen Läutermitteln wie As_2O_3 oder Sb_2O_3 sind.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die zu läuternden Gläser frei von zusätzlichen Läutermitteln sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

